昆 虫 学 报 *Acta Entomologica Sinica*, November 2010, 53(11): 1241 - 1247 ISSN 0454-6296

羟基香茅醛缩醛类化合物的合成及对蚊虫的驱避活性

王宗德[1,*]，陈金珠[1]，宋湛谦[2]，姜志宽[3]，韩招久[3]，宋 杰[4]

(1. 江西农业大学林学院，南昌 330045；2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所，国家林业局林产化学工程重点开放实验室，南京 210042；3. 南京军区疾病预防控制中心，南京 210002；4. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Michigan-Flint, Flint, MI 48502, USA)

摘要：为了寻找新的萜类驱避剂，以羟基香茅醛为原料，合成羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛乙二醇缩醛、羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛和羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛，用红外光谱 IR、质谱 MS 分析其结构，对羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛还进行了^{1}H NMR 及^{13}C NMR 分析。按国标 GB/T 13917.9-2009 测定了它们对白纹伊蚊 *Aedes albopictus*、中华按蚊 *Anopheles sinensis* 及淡色库蚊 *Culex pipiens* 的驱避活性。结果表明：10%（质量分数）羟基香茅醛二甲缩醛和羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对中华按蚊的驱避时间均达到国标 B 级；羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛还对其他的蚊虫具有驱避作用，20%（质量分数）羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对白纹伊蚊的驱避时间超过国标 B 级；10%（质量分数）羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对淡色库蚊的驱避时间超过国标 A 级。这些结果说明它们对不同蚊种驱避活性的差别，为不同场合的驱蚊需要提供了理论基础。

关键词：羟基香茅醛；缩醛类化合物；白纹伊蚊；中华按蚊；淡色库蚊；驱避活性

中图分类号：Q965 **文献标识码**：A **文章编号**：0454-6296(2010)11-1241-07

Synthesis of acetal derivatives of hydroxycitronellal and their repellent activity against mosquitoes

WANG Zong-De[1,*], CHEN Jin-Zhu[1], SONG Zhan-Qian[2], JIANG Zhi-Kuan[3], HAN Zhao-Jiu[3], SONG Jie[4]

(1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Key and Open Laboratory on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 3. Military Medical Institute of Nanjing Command, Nanjing 210002, China; 4. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Michigan-Flint, Flint, MI 48502, USA)

Abstract: In order to seek novel terpenoid repellent, 4 acetal derivatives of hydroxycitronellal, *i. e.*, hydroxycitronellal dimethyl acetal, hydroxycitronellal 1, 2-ethandiol acetal, hydroxycitronellal 1, 3-pro panediol acetal and hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal, were synthesized in this study. Their structures were characterized using IR and MS, ^{1}H NMR, and ^{13}C NMR (for hydroxycitronellal 1, 2-propan ediol acetal only). Repellencies against *Aedes albopictus*, *Anopheles sinensis* and *Culex pipiens* were examined using the method described in GB/T 13917.9-2009. The results showed that the repellent activity of 10% (mass) solution of both hydroxycitronellal dimethyl acetal and hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal against *A. sinensis* reached grade B as defined in GB/T 13917.9-2009, and that of a concentrated solution (20% in mass) of hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal against *A. sinensis* even approached to grade A. Hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal also showed the repellency to other mosquitoes as well: the repellent activity of 20% (mass) solutions against *A. albopictus* and that of 10% (mass) solutions against *C. pipiens* exceeded the grades B and A, respectively. These results indicate that the repellent activity difference against different mosquito species offers the theoretical basis for using the repellents in different situations.

Key words: Hydroxycitronellal; acetal derivatives; *Aedes albopictus*; *Anopheles sinensis*; *Culex pipiens*; repellency

---

基金项目：国家自然科学基金项目（30860223，31060101）；江西省青年科学家（井冈之星）培养对象计划；江苏省自然科学基金项目（BK2009040）

作者简介：王宗德，男，1971 年生，博士，教授，主要从事林产化工及昆虫行为信息素研究，E-mail：zongdewang@163.com

* 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zongdewang@163.com

收稿日期 Received: 2010-03-05；接受日期 Accepted: 2010-09-12

不少媒介昆虫骚扰人类、引起皮肤病甚至传播疾病，给人们的生产生活带来不同程度的影响和危害，使用驱避剂是重要的个人防护手段(姜志宽等，2001；姜志宽和郑智民，2005)。目前使用的驱避剂中，避蚊胺(DEET)使用时间长、范围广，但近年来毒理学方面陆续发现了一些不足，包括儿童过敏、长期或大量使用会引起神经系统症状等(Qiu *et al.*, 1998)。虽然近年来推出了羟哌酯、SS220 等驱避剂品种(Klun *et al.*, 2006；钱万红等，2009)，且暂未发现它们明显的毒理学问题(Klun *et al.*, 2003；Antwi *et al.*, 2008)，但驱避剂的品种仍然很有限。因此，寻找天然环保的绿色驱避剂是研究者孜孜以求的目标。

我们注意到有些植物源萜类化合物的驱避效果较好，具有芳香性，使用者易于接受，更重要的是它们来源于天然、毒性低、刺激性小、对人类和环境友好(李洁等，1997；Moraes *et al.*, 2001；王宗德等，2004)。目前，羟基香茅醛及其缩醛类化合物主要是在香料中使用(Kubalik and Isakoff, 2007；Dilk and Surburg, 2009；Trinh *et al.*, 2010)，国内外有羟基香茅醛的驱蚊报道(Masetti and Maini, 2006)，但羟基香茅醛缩醛类化合物蚊虫驱避活性方面的报道尚不多见，只有羟基香茅醛二甲缩醛作为埃及伊蚊 *Aedes aegypti* 或四斑按蚊 *Anopheles quadrimaculatus* 的驱避成分被研究过(Bartlett and Dauben, 1951；Watkins *et al.*, 2002；Behan and Birch, 2003；Darling, 2007)，未见其他羟基香茅醛缩醛用作蚊虫驱避剂的报道。为此，我们围绕萜类驱避化合物的合成、筛选及构效关系开展了一系列研究(王宗德等，2006，2007，2008；Wang *et al.*, 2008)，取得了一些进展。本文继续报道几种羟基香茅醛缩醛类化合物的合成、结构分析及驱蚊活性，为羟基香茅醛及其类似萜类化合物在驱避剂方面的开发利用提供前期研究基础。

1 材料和方法

1.1 供试材料

1.1.1 原料：羟基香茅醛，南京林业大学精细化工厂提供，GC 分析含量为 90%。

1.1.2 试剂：甲醇、无水乙醇、乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 2-丙二醇、氨基磺酸、碳酸钠和苯等均为分析纯化学试剂。

1.1.3 仪器：福立 9790 型气相色谱仪(SE-54 弹性石英毛细管柱，30 m × 0.25 mm，氢火焰检测器)；Nicolet 550(MAGNA-IR 550 series Ⅱ)红外光谱分析仪(液膜法)；安捷伦 5975C GC-MS 气质联用仪(EI 源，70 eV)；Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪(以 TMS 为内标，$CDCl_3$ 为溶剂)，^{1}H NMR 观察频率为 400 MHz，^{13}C NMR 观察频率为 100 MHz。

1.1.4 试虫和实验动物：白纹伊蚊 *Aedes albopictus*、中华按蚊 *Anopheles sinensis* 羽化后 4 – 5 d 的雌成虫来自南京军区军事医学研究所昆虫饲养室；淡色库蚊 *Culex pipiens* 羽化后 4 – 5 d 的雌成虫来自江西山峰日化有限公司；小白鼠由南京军区军事医学研究所动物实验室提供。

1.2 化合物的合成

以羟基香茅醛为原料，通过缩醛化，合成了羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛乙二醇缩醛、羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛和羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛。合成路线如图 1，图中还标示了羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛的碳原子序号。

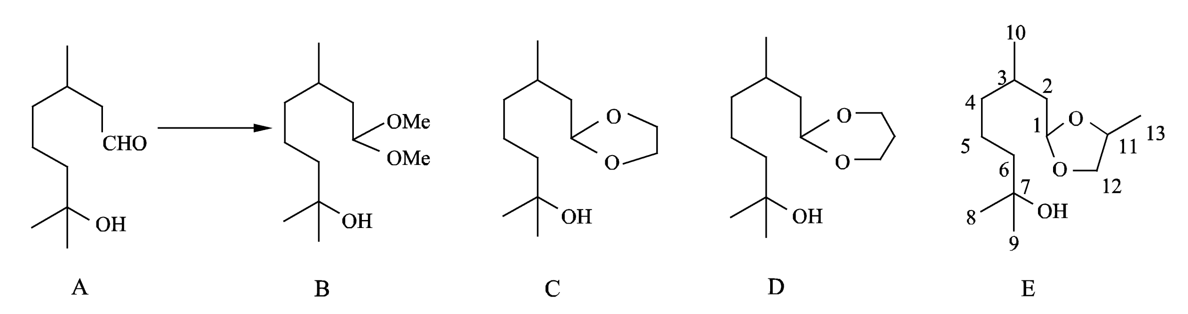


图 1 羟基香茅醛缩醛类化合物的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of acetal derivatives of hydroxycitronellal

A：羟基香茅醛 Hydroxycitronellal；B：羟基香茅醛二甲缩醛 Hydroxycitronellal dimethyl acetal；C：羟基香茅醛乙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 2-ethandiol acetal；D：羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 3-propanediol acetal；E：羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal.

1.2.1　羟基香茅醛二甲缩醛的合成：按照摩尔配比为 100∶700～900 在 250 mL 锥形瓶中加入羟基香茅醛和甲醇，再加入适量氨磺酸作催化剂，于室温下在磁力搅拌下反应。反应过程中每隔一段时间取样进行 GC 分析，跟踪反应。分析条件为 SE-54 弹性石英毛细管柱，30 m×0.25 mm，氢火焰检测器，进样室温度为 240℃，柱箱温度起始温度为 120℃，每分钟升高 2℃，至 200℃后恒温。反应完全之后，停止搅拌，用苯多次萃取，合并苯层。依次用饱和碳酸钠水溶液、饱和食盐水洗涤，再用无水硫酸钠干燥，回收溶剂后，减压蒸馏收集相应的产品馏份，GC 鉴定其纯度为 89.8%。

1.2.2　羟基香茅醛乙二醇缩醛的合成：按照摩尔配比为 100∶400～500 称取羟基香茅醛与乙二醇放入锥形瓶中，参照羟基香茅醛二甲缩醛的制备、后处理的方法进行合成。减压蒸馏，收集产品的馏分，GC 鉴定其纯度为 91.2%。

1.2.3　羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛的合成：按照摩尔配比为 100∶450～500 称取羟基香茅醛与 1，3-丙二醇加入锥形瓶中，参照羟基香茅醛缩二甲醇的制备、后处理的方法进行合成。减压蒸馏，收集产品的馏分，GC 鉴定其纯度为 89.8%。

1.2.4　羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的合成：按照摩尔配比为 100∶500～600 称取羟基香茅醛与 1，2-丙二醇放入锥形瓶中，参照羟基香茅醛缩二甲醇的制备、后处理的方法合成。减压蒸馏，收集相应的产品馏分，GC 鉴定其纯度为 93.4%。

1.3　驱避活性测定

1.3.1　小白鼠保护试验：参照国家标准 GB/T 13917.9-2009 的方法进行。将小白鼠腹部去毛，在 2.5 cm×2 cm 面积上涂抹上用无水乙醇配制的一定质量分数的驱避化合物溶液 8 μL。在处理后不同时间将涂药的体表置于装有不少于 30 头雌蚊、直径为 5.5 cm、高为 12 cm 的网筒下端开口处(开口面积为 2 cm×2 cm)，观察 2 min，记录叮刺蚊数。

1.3.2　人体保护试验：参照国家标准 GB/T 13917.9-2009 的方法进行。按照所需百分比浓度，用无水乙醇配制各驱避化合物的溶液。确定攻击力试验合格的测试人员和试虫后，在人的双手背面 5 cm×5 cm 面积上，一只手按 1.5 $\mu L/cm^2$ 涂抹药剂，另一只手为空白对照。暴露涂药皮肤 4 cm×4 cm 的面积，严密遮蔽其余部分，在不同时间将手伸入不少于 300 头雌蚊的 40 cm×30 cm×30 cm 蚊笼内，观察 2 min。每次只要有 1 头蚊虫前来吸血即判失效，记录有效保护时间。需要注意的是，由于淡色库蚊是夜间吸血蚊种，人体保护试验必须在夜间或人为设置的黑暗环境中进行。

2　结果与分析

2.1　化合物结构表征

2.1.1　羟基香茅醛二甲缩醛：无色液体，沸点为 149℃/5 mm Hg，纯度为 92.8%。结构分析谱图数据的归属如下：

FT-IR（波数，cm^{-1}）：3 440，2 939，2 936，1 464，1 375，1 192，1 126，1 056。

3 440（为-OH 的伸缩振动吸收峰），2 939，2 836（为饱和 C-H 的伸缩振动吸收峰），1 464，1 375（为饱和 C-H 的弯曲振动吸收峰），1 192，1 126，1 056（为 C-O 的伸缩振动吸收峰）。

EI-MS *m/z*（%）：31(9)，41(16)，43(36)，47(15)，55(18)，59(44)，69(21)，71(21)，75(100)，76(8)，81(38)，85(69)，95(27)，96(24)，97(8)，111(36)，113(8)，121(9)，127(17)，128(6)，137(29)，139(18)，153(3)，169(25)，170(3)，171(2)，217(0.6)。

缩醛在 EI 源、70 eV 条件的质谱分析中，很难得到分子离子峰 M^+，但存在较小丰度的 M^+-1 峰，它是由分子离子失去原醛基碳上的氢形成的。*m/z* 217(0.6)即为羟基香茅醛二甲缩醛的 M^+-1 峰。另外，缩醛分子离子 $R\text{-}CH(OR')_2^{\urcorner +}$ 主要发生 α-断裂失去 $R^{\cdot}$ 形成 $CH(OR')_2^{\urcorner +}$，由于这一碎片离子的稳定性很高，从而成为丰度最高的碎片离子(基峰，100)，羟基香茅醛二甲缩醛发生 α-断裂得到 *m/z* 为 75(100)的碎片离子 $CH_3OCH=O^+CH_3$。

2.1.2　羟基香茅醛乙二醇缩醛：无色液体，沸点为 165℃/5 mm Hg，纯度为 91.2%。结构分析谱图数据的归属如下：

FT-IR（波数，cm^{-1}）：3 441，2 939，2 837，1 464，1 379，1 375，11 994，1 126，1 052。

3 441(为-OH 的伸缩振动吸收峰)，2 939，2 837(为饱和 C-H 的伸缩振动吸收峰)，1 464，1 379，1 375(为饱和 C-H 的弯曲振动吸收峰)，1 199，1 126，1 052(为 C-O 的伸缩振动吸收峰)。

EI-MS *m/z*（%）：41(43)，43(71)，45(73)，55(48)，59(80)，69(46)，71(64)，73(100)，81(38)，105(37)，107(70)，113(55)，115(74)，

121(22), 127(8), 137(6), 139(12), 153(4), 155(4), 157(20), 159(2), 183(4), 197(6), 199(1), 215(12)。

如上所述的原因, *m/z* 215(2) 为羟基香茅醛乙二醇缩醛的 M^+-1 峰。羟基香茅醛乙二醇缩醛发生 α-断裂, 得到稳定性很高和丰度最高的 *m/z* 为 73 的碎片离子。

2.1.3 羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛: 无色液体, 沸点为 178℃/5 mm Hg, 纯度为 91.8%。结构分析谱图数据的归属如下:

FT-IR (波数, cm^{-1}): 3 424, 2 961, 2 909, 2 855, 1 647, 1 461, 1 379, 1 143, 1 075, 各吸收峰的归属同上。

EI-MS *m/z* (%): 41(12), 43(18), 55(8), 59(37), 69(10), 71(17), 81(8), 87(100), 88(5), 95(8), 96(9), 97(8), 113(16), 121(6), 127(6), 129(30), 139(4), 159(2), 171(2), 197(1), 229(10)。

如上所述, *m/z* 229(10) 为羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛的 M^+-1 峰。羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛分子离子主要发生 α-断裂, 得到稳定性很高和丰度最高的 *m/z* 为 87 的碎片离子。

2.1.4 羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛: 无色液体, 沸点为 173℃/5 mm Hg, 纯度为 93.4%。结构分析谱图数据的归属如下:

FT-IR (波数, cm^{-1}): 3 421, 2 965, 1 460, 1 375, 1 147, 1 031。各吸收峰的归属同上。

EI-MS *m/z* (%): 31(18), 41(32), 43(57), 55(20), 59(85), 69(21), 71(28), 77(16), 79(52), 81(17), 87(100), 88(18), 91(20), 93(34), 94(34), 95(29), 97(46), 108(15), 109(65), 111(12), 119(67), 121(16), 127(9), 129(19), 134(12), 137(28), 139(12), 151(15), 152(71), 153(12), 170(8), 194(6), 229(9)。

如上所述, *m/z* 229(10) 为羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛的 M^+-1 峰。羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛分子离子主要发生 α-断裂, 得到稳定性很高和丰度最高的 *m/z* 为 87 的碎片离子。

^{1}H NMR, δ: 4.95(t, 1H, J = 9.6 Hz, CHO_2), 4.18 ~ 4.11(m, 1H, 11-CH), 3.93(d, 2H, 12-CH_2), 3.42(t, 1H, J = 15.6Hz, 11-CH), 1.94(s, br, 1H, OH), 1.66(t, 2H, J = 10.8 Hz, 2-CH_2), 1.55 ~ 1.47(m, 1H, 3-CH), 1.43(t, 2H, J = 4 Hz, 6-CH_2), 1.40 ~ 1.33(m, 2H, 5-CH_2), 1.30(d, 3H, J = 6 Hz, 10-CH_3), 1.20(s, 6H, 8-CH_3, 9-CH_3), 1.17(m, 2H, 4-CH_2), 0.95(d, 3H, J = 6.8Hz, 13-CH_3)。

^{13}C NMR, δ: 103.76(1-C), 72.60(11-C), 71.63(7-C), 70.67(12-C), 44.05(2-C), 41.37(6-C), 37.75(4-C), 29.25(9-C), 29.18(3-C), 29.10(8-C), 21.50(5-C), 19.90(10-C), 18.72(13-C)。

2.2 对白纹伊蚊的驱避活性

用白纹伊蚊进行小白鼠保护试验的初步筛选结果(表 1)可以看出, 4 个化合物均表现出一定的驱避活性。

表 1 羟基香茅醛缩醛类化合物对小白鼠驱避白纹伊蚊的初筛结果

Table 1 Primary screening of hydroxycitronellal deriatives in protecting mice against *Aedes albopictus*

化合物 Compounds	分子量 Mass	质量分数(%) Mass fraction	试蚊数 Total amount of tested mosquitoes	处理 30 min 后叮刺蚊虫数 Amount of mosquitoes biting mice at 30 min after treatment
羟基香茅醛二甲缩醛 Hydroxycitronellal dimethyl acetal	218	20	58	0
羟基香茅醛乙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 2-ethandiol acetal	216	10	36	8
羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 3-propanediol acetal	230	10	34	3
羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1, 2-propanediol acetal	230	10	40	4

从试验数据来看, 羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛 1, 3-丙二醇缩醛、羟基香茅醛 1, 2-丙二醇缩醛有进一步研究的必要。为了更好地测定这几个化合物的驱蚊活性, 用白纹伊蚊开展了小白鼠保护试验的进一步筛选, 具体结果见表 2。表中驱避率 =(试蚊数 - 叮刺数)/ 试蚊数 × 100%; 校正驱避

率 =（处理驱避率 - 对照驱避率）/（1 - 对照驱避率）× 100% 。

表 2 中的数据显示，羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛均有一定的驱蚊活性，并且在 3 h 内具有 60% 以上的校正驱避率。说明它们确实具有一定的驱蚊活性。但在对人体保护方面的具体情况还必须开展进一步的试验来加以考察，因此开展了对人体的保护试验。用白纹伊蚊作为驱避对象的人体保护试验结果见表 3。

表 3 中的数据显示，羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛驱避效果最低，人体保护试验中对白纹伊蚊驱避时间小于 1 h。羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对白纹伊蚊都有一定的驱避活性，对人体有一定的保护效果。它们的保护作用随使用剂量（质量分数）的增加而提高。二者相比，羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的驱避活性更好，质量分数 20% 时的人体保护时间大于 4.0 h，达到国家标准的 B 级。

2.3　对中华按蚊的驱避活性

为了进一步掌握羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的驱避活性，进行了对中华按蚊的人体保护试验，结果见表 4。

表 2　羟基香茅醛缩醛类化合物对小白鼠驱避白纹伊蚊的进一步筛选结果

Table 2　Further screening of hydroxycitronellal deriatives in protecting mice against *Aedes albopictus*

化合物 Compounds	质量分数（%）Mass fraction	处理后不同时间校正驱避率（%）Corrected repellent rate at different time after treatment					
		0.5 h	1.0 h	1.5 h	2.0 h	2.5 h	3.0 h
羟基香茅醛二甲缩醛 Hydroxycitronellal dimethyl acetal	20	100	93.6	85.1	80.3	72.9	65.6
羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1，3-propanediol acetal	10	87.3	95.7	87.3	70.6	53.7	37.0
羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1，2-propanediol acetal	10	85.7	92.8	92.8	89.3	78.6	75.0

表 3　羟基香茅醛缩醛类化合物对人体的保护（驱避白纹伊蚊）

Table 3　Screening of hydroxycitronellal deriatives in protecting human against *Aedes albopictus*

化合物 Compounds	质量分数（%）Mass fraction	有效保护时间 Effective protection time（h）				
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
羟基香茅醛二甲缩醛 Hydroxycitronellal dimethyl acetal	10	+				
	20	-	+			
羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1，3-propanediol acetal	10	+				
	20	+				
羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1，2-propanediol acetal	10	-	-	-	+	
	20	-	-	-	-	+

-：无蚊虫叮刺 There is no bite；+：有蚊虫叮刺 There are bites.

表 4　羟基香茅醛缩醛类化合物对人体的保护（驱避中华按蚊）

Table 4　Screening of hydroxycitronellal deriatives in protecting human against *Anopheles sinensis*

化合物 Compounds	质量分数（%）Mass fraction	有效保护时间 Effective protection time（h）					
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
羟基香茅醛二甲缩醛 Hydroxycitronellal dimethyl acetal	10	-	-	-	-	+	
	20	-	-	-	-	+	
羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛 Hydroxycitronellal 1，2-propanediol acetal	10	-	-	-	-	+	
	20	-	-	-	-	-	+

从表 4 中的结果可以看出，质量分数为 10% 和 20% 的羟基香茅醛二甲缩醛的人体保护时间都是 4 ~ 5 h。根据国标 GB/T 13917.9-2009，有效保护时间≥4.0 h 为药效的 B 级标准，有效保护时间≥6.0 h为药效的 A 级标准，因此质量分数为 10% 和 20% 的羟基香茅醛二甲缩醛的人体保护时间都达到了国家 B 级标准。

质量分数为 10% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的人体保护时间达到了国家 B 级标准，而 20% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的人体保护时间则接近国家 A 级标准。

2.4 对淡色库蚊的驱避活性

为了进一步对羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的驱避活性综合了解，使用淡色库蚊为试虫进行人体保护试验，结果见表 5。

表 5 羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对人体的保护（驱避淡色库蚊）

Table 5 Efficacy of hydroxycitronellal 1，2-propanediol acetal in protecting human against *Culex pipiens*

质量分数（%）	有效保护时间 Effective protection time (h)												
Mass fraction	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7
10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

表 5 结果显示，质量分数为 10% 和 15% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的人体保护时间均≥6.5 h，超过了国家 A 级标准的 6.0 h。质量分数为 20% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的人体保护时间 >7.0 h，远超过国家 A 级标准的 6.0 h。

3 结论与讨论

3.1 羟基香茅醛缩醛类化合物的合成与结构表征

以羟基香茅醛为原料，合成了羟基香茅醛二甲缩醛、羟基香茅醛乙二醇缩醛、羟基香茅醛 1，3-丙二醇缩醛和羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛，用 IR 和 MS 分析对它们的结构进行了表征，对 5 号化合物还进行了 ^{1}H NMR 及 ^{13}C NMR 分析。

3.2 羟基香茅醛缩醛类化合物的驱避活性

4 个羟基香茅醛缩醛类化合物对白纹伊蚊均表现出一定的驱避活性，其中羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的驱避活性稍好，质量分数 20% 时的人体保护时间为≥2.0 h。对中华按蚊的驱避试验结果显示，质量分数为 10% 和 20% 的羟基香茅醛二甲缩醛的人体保护时间都是 4 ~5 h，达到了国家 B 级标准；质量分数为 10% 和 20% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对人体保护时间分别达到国家 B 级和 A 级标准。对淡色库蚊的驱避试验结果显示，质量分数为 10% 和 15% 的羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的人体保护时间分别为≥6.5 h 和 >7.0 h，均超过了国家 A 级标准。

3.3 羟基香茅醛缩醛类化合物的可能应用场合

试验结果表明，羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对淡色库蚊具有很好的驱避作用。淡色库蚊常栖息于人房内比较阴暗的地方（方美玉等，2005），因此羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛有可能用作居家等室内环境的个人防护。

试验结果表明，羟基香茅醛二甲缩醛和羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛对中华按蚊具有较好的驱避作用。中华按蚊是我国分布最广的蚊种，多孳生于阳光充足，水质较污，水温较暖，面积较广而静止的水里，如稻田、池塘、沼泽和湖泊等，属于野栖型（方美玉等，2005），因此这两种化合物有可能用来保护田间工作人员和接触静止水面较多的人员。

3.4 下一步研究工作

本研究所得到的萜类缩醛类化合物具有良好的香气，又具有良好的驱避活性，但要将其实际应用，还需要进行毒理学方面的检测和评价，这是我们下一步要开展的工作。

同时，萜类缩醛类驱避活性化合物的研究尚少见报道，羟基香茅醛二甲缩醛和羟基香茅醛 1，2-丙二醇缩醛的活性情况说明了从萜类缩醛类化合物中寻找高活性驱避剂是可能的，因此十分有必要进一步开展合成和筛选工作。

致谢 本实验得到江西农业大学江西省竹子种质资源与利用重点实验室的条件支持，淡色库蚊驱避活性试验得到江西山峰日化有限公司研究所贾丕淼所长、江西农业大学植物学硕士研究生伊廷欣的帮助，特致谢忱。

参 考 文 献 (References)

Antwi FB, Shama LM, Peterson RKD, 2008. Risk assessments for the insect repellents DEET and picaridin. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 51 (1): 31 –36.

Bartlett PD, Dauben HJ, 1951. Insect repellents. US Patent No. 2, 564, 664.

Behan JM, Birch RA, 2003. Insect repellents. US Patent No. 6, 660, 288 B1.

Darling ST, 2007. Insect repellent composition. US Patent No. 11/623, 209 A1.

Dilk E, Surburg H, 2009. 3-Methylbenzyl-isobutyrate. US Patent No. 7, 638, 479 B2.

Fang MY, Lin LH, Liu JW, 2005. Arbo Infectious Disease. Military Medical Science Press, Beijing. [方美玉，林立辉，刘建伟，2005. 虫媒传染病. 北京：军事医学科学出版社]

Jiang ZK, Zheng ZM, 2005. Research and Application of Hygienic Insecticides and Equipments Science (2). Haichao Press, Beijing. [姜志宽，郑智民，2005. 卫生杀虫药械学研究与应用二. 北京：海潮出版社]

Jiang ZK, Zheng ZM, Zhao XZ, 2001. Research and Application of Hygienic Insecticides and Equipments Science. Nanjing University Press, Nanjing. [姜志宽，郑智民，赵学忠，2001. 卫生杀虫药械学研究与应用. 南京：南京大学出版社]

Klun JA, Khrimian A, Debboun M, 2006. Repellent and deterrent effects of SS220, Picaridin, and Deet suppress human blood feeding by *Aedes aegypti*, *Anopheles stephensi*, and *Phlebotomus papatasi*. *J. Med. Entomol.*, 43(1): 34 –39.

Klun JA, Khrimian A, Margaryan A, Kramer M, Debboun M, 2003. Synthesis and repellent efficacy of a new chiral piperidine analog: comparison with Deet and Bayrepel activity in human-volunteer laboratory assays against *Aedes aegypti* and *Anopheles stephensi*. *J. Med. Entomol.*, 40(3): 293 –299.

Kubalik B, Isakoff LA, 2007. Biodegradable sanitizing portable toilet solution composition with natural freeze-point depressant. US Patent No. 11/429, 498 A1.

Li J, Wu GH, Zhang YK, Qian WH, 1997. Research status of terpenoid repellent. *Chinese Journal of Vector Biology and Control*, 8(1): 76 –78. [李洁，吴光华，张应阔，钱万红，1997. 萜类驱避剂研究概况. 中国媒介生物学及控制杂志，8(1): 76 –78]

Masetti A, Maini S, 2006. Arm in cage tests to compare skin repellents against bites of *Aedes albopictus*. *Bulletin of Insectology*, 59 (2): 157 –160.

Moraes CM, Mescher MC, Tumlinson JH, 2001. Caterpillar-induced nocturnal plant volatiles repel conspecific females. *Nature*, 410 (6828): 577 –579.

Qian WH, Zheng J, Chen C, Zhou J, Wang TT, 2009. Efficacy test of repellent Bayrepel. *Chinese Journal of Pest Control*, 25(8): 615 –616. [钱万红，郑剑，陈超，周钧，王天桃，2009. 驱避剂羟哌酯的药效观察. 医学动物防制，25(8): 615 –616]

Qiu HC, Jun HW, McCall JW, 1998. Pharmacokinetics, formulation, and safety of insect repellent *N*, *N*-diethyl-3-ethylbenzamioe (DEET): a review. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 14(1): 12 –27.

Trinh T, Cappel JP, Geis PA, Hollingshead JA, McCarty ML, Swartley DM, Wahl EH, Zwerdling SS, 2010. Composition for reducing malodor impression on inanimate surfaces. US Patent No. 7, 645, 746 B1.

Wang ZD, Chen JZ, Song ZQ, Jiang ZK, Han ZJ, Chen C, 2006. A preliminary study on the synthesis of four-ring terpenoids and their mosquito repellency. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 28 (3): 347 –349. [王宗德，陈金珠，宋湛谦，姜志宽，韩招久，陈超，2006. 四元环萜类化合物的合成及其驱蚊活性的初步研究. 江西农业大学学报，28(3): 347 –349]

Wang ZD, Chen JZ, Song ZQ, Jiang ZK, Han ZJ, Chen C, 2007. Studies on the synthesis and repellent activity of 8-hydroxylcarveol and its derivatives. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 27 (4): 1 –6. [王宗德，陈金珠，宋湛谦，姜志宽，韩招久，陈超，2007. 8-羟基别二氢葛缕醇及其衍生物的合成与驱避活性研究. 林产化学与工业，27(4): 1 –6]

Wang ZD, Jiang ZK, Song ZQ, 2004. Research and synthesis analysis of terpenoid repellent. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 10(1): 37 –40. [王宗德，姜志宽，宋湛谦，2004. 萜类驱避剂的研究与合成分析. 中华卫生杀虫药械，10(1): 37 –40]

Wang ZD, Song J, Chen JZ, Song ZQ, Shang SB, Jiang ZK, Han ZJ, 2008. QSAR study of mosquito repellents from terpenoid with a six-member-ring. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18(9): 2854 –2859.

Wang ZD, Song J, Jiang ZK, Han ZJ, Chen JZ, Song ZQ, Shang SB, Chen C, 2008. Study of the structure-activity relationship and repellent mechanism. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 14(6): 472 –476. [王宗德，宋杰，姜志宽，韩招久，陈金珠，宋湛谦，商士斌，陈超，2008. 驱避剂的构效关系和驱避机理研究. 中华卫生杀虫药械，14(6): 472 –476]

Watkins SD, Hills MJ, Birch RA, 2002. Use of menthyl-2 pyrrolidone-5-carboxylate as an insect repellent. US Patent No. 6, 451, 844 B1.

(责任编辑：赵利辉)